

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-231656

(P2002-231656A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/285	3 0 1	H 0 1 L 21/285	C 4 M 1 0 4
21/3205		21/88	3 0 1 Z 5 F 0 3 3
21/768		21/90	M 5 F 0 8 3
27/108		27/10	C
			6 2 1 C

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-24389 (P2001-24389)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 嶋本 泰洋

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 平谷 正彦

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100080001

弁理士 筒井 大和

最終頁に続く

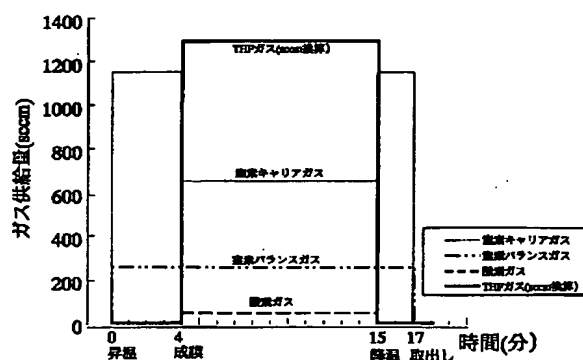
(54) 【発明の名称】 半導体集積回路装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸素含有量が低く、熱安定性の高いRu電極をCVD法によって形成する。

【解決手段】 有機ルテニウム化合物を原料とした化学的気相成長法において、酸化性ガスの導入を原料導入時に限り、また低酸素分圧条件で反応させることで、酸素含有量の少ないルテニウム膜を形成できる。またルテニウム膜形成後に、形成温度以上の熱処理を行うことで熱安定性の高いルテニウム膜を形成する。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気の化学的気相成長法によって、半導体基板上に高誘電体キャパシタのルテニウム電極を形成する際に、

(a) 半導体基板を成膜室内に搬送した後、前記半導体基板の温度を所望の温度まで上昇させる第1の工程と、

(b) 前記成膜室内に原料を供給して前記半導体基板上にルテニウム膜を所望の膜厚で形成する第2の工程と、

(c) 前記原料の供給を停止して前記半導体基板の温度を下げる第3の工程とを有し、

前記成膜室内への酸化性ガスの供給を前記第2の工程でのみ行うことを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項2】 有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気化学的気相成長法によって、半導体基板上に高誘電体キャパシタの上部ルテニウム電極を形成する際に、

(a) 半導体基板を成膜室内に搬送した後、前記半導体基板の温度を所望の温度まで上昇させる第1の工程と、(b) 前記成膜室内に原料を供給して前記半導体基板上にルテニウム膜を所望の膜厚で形成する第2の工程と、(c) 前記原料の供給を停止して前記半導体基板温度を下げる第3の工程とを有し、

前記成膜室内への酸化性ガスの供給を、前記第1、第2および第3の工程の全てで行うことを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項3】 有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気化学的気相成長法によって、半導体基板上に高誘電体キャパシタのルテニウム電極を形成する際に、

(a) 半導体基板を成膜室内に搬送した後、前記半導体基板の温度を所望の温度まで上昇させる第1の工程と、

(b) 前記成膜室内に原料を供給して前記半導体基板上にルテニウム膜を所望の膜厚で形成する第2の工程と、

(c) 前記原料の供給を停止して前記半導体基板の温度を下げる第3の工程とを有し、

前記成膜室内への酸化性ガスの供給を、前記第1および第2の工程でのみ行うことを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項4】 前記成膜室内の圧力を、前記第1、第2および第3の工程の全てで一定に維持することを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項5】 前記第2の工程において、前記成膜室内の酸素分圧が0.1 Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を原料分解に必要な最少量にすることを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項6】 前記第2の工程において、前記成膜室内の酸素分圧が0.5 Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスと溶媒ガスとを供給し、前記半導体

基板の表面の酸素吸着量を原料分解に必要な最少量にすることを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項7】 前記原料として有機ルテニウム化合物を溶媒に溶解した希釈原料を用いる前記第2の工程において、前記成膜室内の酸素分圧が0.1 Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を原料分解に必要な最少量にする工程と、

前記成膜室内の酸素分圧が0.1 Torr以上になるように前記酸化性ガスと不活性ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を増大させる工程とを連続して行うことにより、成膜時間を短縮することを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項8】 前記原料として有機ルテニウム化合物を溶媒に溶解した希釈原料を用いる前記第2の工程において、前記成膜室内の酸素分圧が0.5 Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスと溶媒ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を原料分解に必要な最少量にする工程と、

前記成膜室内の酸素分圧が0.5 Torr以上になるように前記酸化性ガスと不活性ガスと溶媒ガスとを供給し、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を増大させる工程とを連続して行うことにより、成膜時間を短縮することを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項9】 前記第2の工程において、気化した溶媒ガス供給量によって、前記半導体基板の表面の酸素吸着量を制御することを特徴とする請求項1、2、3、6または8記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項10】 前記第1の工程において、前記成膜室内の酸素分圧が0.5 Torr以下になるように前記酸化性ガスと不活性ガスとを供給することにより、前記第2の工程において、前記原料の供給開始から成膜が開始されるまでの時間を短縮することを特徴とする請求項2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項11】 前記有機ルテニウム化合物は、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム $[Ru(C_5H_5)_2]$ 、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $[Ru(CH_3C_5H_4)_2]$ 、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム $[Ru(C_2H_5C_5H_4)_2]$ 、トリ(ジビバロイルメタナト)ルテニウム $[Ru(C_{11}H_{19}O_2)_3]$ 、 $Ru(OD)_3$ の中から選ばれた少なくとも1種から構成されることを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項12】 前記有機ルテニウム化合物を溶解する溶媒は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソプロ

プルエーテル、オクタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンの中から選ばれた少なくとも1種から構成されることを特徴とする請求項1、2、3、6、8または9記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項13】 有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気中の化学的気相成長法によって、半導体基板上に高誘電体キャパシタの下部ルテニウム電極を形成した直後に、不活性雰囲気中または還元雰囲気中で前記下部ルテニウム電極の形成温度以上の温度で熱処理を行うことにより、容量絶縁膜形成時または容量絶縁膜形成後の熱処理工程で、前記下部ルテニウム電極の結晶粒の変形を抑制することを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項14】 前記不活性雰囲気中または還元雰囲気中における熱処理温度は、前記容量絶縁膜の結晶化熱処理温度以下であることを特徴とする請求項13記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項15】 前記下部ルテニウム電極の結晶粒の変形を抑制する温度は、800℃以下であることを特徴とする請求項13記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項16】 前記下部ルテニウム電極の結晶粒の平均粒径は、30nm以上、60nm以下であることを特徴とする請求項13記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項17】 前記半導体基板上に高誘電体キャパシタの下部ルテニウム電極を形成した直後に、不活性雰囲気中または還元雰囲気中で前記下部ルテニウム電極の形成温度以上の温度で熱処理を行うことにより、容量絶縁膜の形成時または前記容量絶縁膜形成後の熱処理工程で、前記下部ルテニウム電極の結晶粒の変形を抑制することを特徴とする請求項1または3記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項18】 前記高誘電体キャパシタの下部ルテニウム電極を形成した後、有機ルテニウム化合物を原料とする減圧雰囲気中の化学的気相成長法によって、前記半導体基板上に前記高誘電体キャパシタの上部ルテニウム電極を形成する際に、(a)前記半導体基板を成膜室内に搬送した後、前記半導体基板の温度を所望の温度まで上昇させる第1の工程と、(b)前記成膜室内に原料を供給して前記半導体基板上にルテニウム膜を所望の膜厚で形成する第2の工程と、(c)前記原料の供給を停止して前記半導体基板温度を下げる第3の工程とを有し、前記成膜室内への酸化性ガスの供給を、前記第1、第2および第3の工程の全てで行うことを特徴とする請求項17記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項19】 前記酸化性ガスは、 O_2 、 N_2O 、 H_2O 、 NO_2 、 O_3 の中から選ばれた少なくとも1種から構成されることを特徴とする請求項1～18のいずれか一

項に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項20】 前記不活性ガスは、 N_2 、 He 、 Ar 、 Ne 、 Xe の中から選ばれた少なくとも1種から構成されることを特徴とする請求項5～19のいずれか一項に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路装置の製造技術に関し、特に、有機ルテニウム(Ru)化合物を原料とする化学的気相成長(Chemical Vapor Deposition; CVD)法によって、高誘電体キャパシタのルテニウム電極を形成する工程を有する半導体集積回路装置の製造に適用して有効な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】DRAM(Dynamic Random Access Memory)は、選択トランジスタとこれに接続された情報蓄積容量(以下、キャパシタという)とからなるメモリセルを、半導体基板上にマトリクス状に配置して構成する。大容量のDRAMを構成するためには、このメモリセルキャパシタの静電容量の高密度化が必要である。そのための技術として、例えば、特開平6-244364号公報によれば、キャパシタの誘電体膜に高誘電率をもつ五酸化タンタル(Ta_2O_5)を用いる方法が開示されている。

【0003】上記公報では、下部電極に多結晶シリコンを適用し、電極酸化の防止のために、アンモニアを用いた熱窒化法により表面にシリコン窒化膜を形成するプロセスが用いられている。しかし、このシリコン窒化膜は Ta_2O_5 に比べて低誘電率であるため、全体のキャパシタ静電容量は低下してしまう。また、 Ta_2O_5 などの酸化誘電体は、その電気的特性向上のために、少なくとも300℃から700℃の高温かつ酸化性雰囲気中の膜形成や後熱処理が必要である。その際、シリコン窒化膜は酸化され、比誘電率がより低いシリコン酸窒化膜(SiON)になるために、キャパシタ静電容量がさらに減少することは避けられない。

【0004】そこで、下部電極材料として、高温かつ酸化性の雰囲気に対して比較的安定な白金(Pt)や、酸化物が形成されても導電性を保つルテニウム(Ru)やイリジウム(Ir)を用いるMIM(Metal Insulator Metal)構造が検討されている。このMIM構造は、電極と誘電体膜との界面に低誘電率層が形成されないため、キャパシタ静電容量の高密度化が可能である。また、これらの金属の中でも、微細加工性に優れるRuは、酸化誘電体の下部電極として最も好ましい材料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】256MビットDRAMや1GビットDRAMのような大容量半導体集積回路装置に対して、本発明者らは前述したRu電極と高誘電体で構成されるキャパシタの適用を検討している。この

ような大容量DRAMの場合は、キャパシタ静電容量を確保するために電極を立体化する必要がある。本発明者らは化学的気相成長 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法によるRu電極の形成技術を検討した。以下では、本発明者らが検討したキャパシタの形成技術を説明し、さらにその問題点や課題を指摘する。

【0006】微細加工が容易なシリコン酸化膜中にその表面から深孔を加工し、その後、下部ルテニウム電極を堆積して立体構造を形成する方法について、図16(a)～(e)を用いて説明する。図は、全て断面を表す。また、キャパシタ形成領域のみを示し、他の領域の図示は省略する。

【0007】まず、多結晶シリコン (Poly-Si) からなるプラグ1と、例えば窒化チタン (TiN) からなるバリア層19とが埋め込まれたスルーホール7を有するシリコン酸化膜からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、例えばシリコン酸化膜からなる膜厚1000nmのキャパシタ部層間絶縁膜3を堆積する (図16(a))。

【0008】上記積層プラグ (プラグ1およびバリア層19) は、図示しない選択トランジスタの拡散層とキャパシタの下部電極とを電気的に接続するために形成される。プラグ1の上部のバリア層19は、下部Ru電極とPoly-Siプラグ1とのシリサイド化反応防止のために必要である。

【0009】次に、周知のフォトリソグラフィ法とドライエッチング法とを用いて、キャパシタ部層間絶縁膜3を開口部が円筒形、楕円筒形あるいは矩形となるようにプラグ部層間絶縁膜2の表面まで加工し、深孔8を形成する (図16(b))。

【0010】次に、上記深孔8内に膜厚が30nmのRu膜4aを堆積する。このRu膜4aは、例えばRu ($C_5H_4C_2H_5$)₂を原料とするCVD法によって堆積する (図16(c))。

【0011】次に、隣り合うキャパシタ間を電気的に分離するために、キャパシタ部層間絶縁膜3の上面に堆積したRu膜4aをスパッタエッチングによって除去することにより、深孔8内に立体構造を持つ下部Ru電極4が形成される (図16(d))。

【0012】次に、例えば酸化タンタル (Ta₂O₅) からなる膜厚10nmの高誘電体膜5をCVD法によって堆積する。続いて、400℃～700℃の結晶化熱処理を行った後、例えばRuからなる上部電極6をCVD法により堆積することにより、キャパシタが完成する (図16(e))。

【0013】以上の方法で形成されたキャパシタについて、下部Ru電極4と選択トランジスタとを接続する積層プラグの抵抗を測定した結果、導通不良が見つかった。また、キャパシタの上部電極6に+1Vの電圧を印加してキャパシタのリーク電流を測定した結果、 3×1

$0^{-3} A/cm^2$ の電流が流れ、耐圧不良が起きていることがわかった。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、キャパシタの断面を詳細に調べた結果、下部Ru電極4とバリア層19との界面に酸化チタン (TiO₂) と思われるTiNの酸化層が形成され、一部で剥離も生じていることが判った。比較のため、下部Ru電極4を形成した後 (図16(d) 後)、高誘電体膜 (Ta₂O₅膜) 5を形成することなく不活性ガス雰囲気中で500℃、1分間の熱処理を施したが、この場合でも同様の導通不良が生じた。また、TEM分析の結果、Ru膜自体が収縮することによる剥離も見つかった。X線回折法で調べた結果、Ru結晶に相当するピーク以外に、TiO₂に相当するピークとRuO₂に相当する僅かなピークとが認められた。このことから、CVD法で形成された下部Ru電極4中にわずかに含有する酸素がバリア層9を酸化した原因であると考えられる。また、Ru膜の熱収縮は、酸素がバリア層9に拡散したことが原因であると考えられる。

【0014】一方、同じくTEM観察結果から、高誘電体膜 (Ta₂O₅膜) 5の結晶化熱処理後に下部Ru電極4の結晶粒の大きさと表面モフォロジーが大きく変化することがわかった。下部Ru電極4の形成直後は、約10nmの大きさの結晶粒で凹凸の大きい表面状態であったが、Ta₂O₅膜をCVD法によって形成し、650℃の温度で結晶化熱処理を施した後に観察すると、結晶粒の大きさが変化していることが判った。このことから、キャパシタの耐圧不良の原因は、結晶化熱処理時に下部Ru電極4が変形するためと予想できる。

【0015】本発明の目的は、酸素含有量が低く、熱安定性の高いRu電極をCVD法によって形成する技術を提供することにある。

【0016】本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

【0017】

【課題を解決するための手段】本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、次のとおりである。

【0018】本発明者らは、まず、Ru膜中の酸素含有量を減らすCVD法の検討を行った。CVD原料である有機ルテニウム化合物として、室温で液体のビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム [Ru ($C_5H_4C_2H_5$)₂]、Ru (OD)₃と室温で固体のビス (シクロペンタジエニル) ルテニウム [Ru (C_5H_5)₂]、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ルテニウム [Ru ($CH_3C_5H_4$)₂]、トリ (ジピバロイルメタナト) ルテニウム [Ru ($C_{11}H_{19}O_2$)₃] について検討した。これらの原料は、その分解と成膜に酸化性 (O₂) ガスを必要とする特徴があるため、少なくとも200℃以上の酸素雰囲気中に曝される。

【0019】また、本発明者らは、CVD成膜装置において、有機ルテニウム原料ガス、酸化性ガス、不活性ガスの導入シーケンスについて詳細に検討した。CVD装置の構成を図7に示す。気化した有機ルテニウム化合物を N_2 キャリアガスで搬送し、混合器において O_2 ガスと混合し、ディストリビューター（シャワーヘッド）を通じてウエハ上に導入した。また、 N_2 バランスガスをウエハの下部から導入し、チャンバ内の圧力分布に偏りがないように調整した。固体原料の場合、 $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ の恒温室に保持し、 N_2 ガスをキャリアガスとして導入することによって、気化した有機ルテニウム化合物を成膜室に搬送した。恒温室の温度とキャリアガス量によって、有機ルテニウム化合物の供給量を成膜に必要な $1\times 10^{-5}\text{mol/min}$ 以上に制御できる。液体原料については、 150°C 程度に制御した気化器で気化し、 N_2 キャリアガスによって必要量を供給した。基板の温度を下部ヒータによって制御した。なお、ガス導入管、成膜室は、原料の凝結を防ぐために、 150°C 以上かつ原料の分解温度以下に保持している。

【0020】本発明者らは、基板を成膜室内に搬送後に成膜温度に上昇するまでのガス導入法、原料供給を開始してRu膜を成膜する時のガス導入法、原料の供給を停止して基板温度を下げ、チャンバ外に搬出するまでのガス導入法のそれぞれの組み合わせと、形成されたRu膜中の酸素含有量との関係を調べた。酸素含有量は、Ru膜の昇温脱ガス分析（TDS）によって、一酸化炭素（CO）、酸素（ O_2 ）、水（ H_2O ）の検出量から評価した。CVD原料として $Ru(C_5H_4C_2H_5)_2$ を用いて検討したレシピとRu膜中の含有酸素量との関係を図5のレシピ1からレシピ8にまとめた。成膜温度は 250°C である。ここで、ウエハ温度の昇温時間は4分、降温時間は2分とした。また、原料供給時間は、Ru膜厚が30nmになるように調整した。また、成膜室（チャンバ）内の圧力分布に偏りが生じないよう、原料を供給しないときにもディストリビューター（シャワーヘッド）から N_2 キャリアガスを導入した。また、排気量調整バルブによってチャンバ内の圧力を5Torrに制御した。なお、気化原料ガスの供給量は、全供給気体に対して無視できる量である。

【0021】検討の結果、 O_2 ガスの導入を原料導入時に限った場合（レシピ4）において、Ru膜中の酸素量を検出限界（ 10^{14}atom/cm^2 ）以下に減少できることを見出した（図5）。原料供給前に酸化性ガスを導入した場合（レシピ2）に酸素含有量が増大する原因は、成膜初期表面の酸素吸着量が多すぎるため、Ru膜中に酸素が混入するためと考えられる。原料供給停止後の酸化性ガス導入（レシピ3）は、Ru膜を 250°C で酸素雰囲気中に曝すことになるため、Ru膜表面を酸化すると考えられる。

【0022】一方、成膜時の酸素供給量を変化させたレ

シピ4、5を比較すると、酸素供給量が少ない成膜条件ほどRu膜中の含有酸素量も減少することが判った。図6に成膜速度と成膜温度の逆数の関係（アレニウスプロット）を示した。酸素供給量が 500sccm （レシピ5）の場合、 300°C 以下で0.4eVの活性化エネルギーをもつ表面反応過程が進行する。一方、酸素供給量を 20sccm に減じた場合（レシピ4）、1.4eVの活性化エネルギーをもつ反応過程に変化する。「M.Hirata et.al., Proceeding in VLSI Tech.2000 p102」で報告されている通り、 $Ru(C_5H_4C_2H_5)_2$ などの有機ルテニウム化合物の分解反応過程は、表面吸着酸素量に律速されている。酸素供給量が多い（ 500sccm ）場合には、成長表面に酸素が飽和吸着し、酸化性の分解が支配的である。この場合、分解に使われない酸素がRu膜中に残存し、また、成長中にRu膜を酸化すると考えられる。一方、酸素供給量が 20sccm の場合、成長表面への酸素吸着量は原料分解に必要な量にとどまるため、Ru膜中への混入が少ないと考えられる。成膜室内の酸素分圧が小さいほど、Ru膜の被覆率が増大するため、深孔内へのRu形成にとって有利である。詳細な検討の結果、成膜室内の酸素分圧が0.1Torr以下になるように酸素供給量と N_2 供給量を調整することで所望のRu膜を形成できた。

【0023】上記の検討結果は、CVD法によってRu膜を形成する前に、予め、スパッタリング法などでシード層を形成しても同じである。例えばスパッタリング法によって図13（b）の構造上に20nmの膜厚のRu膜を形成すると、深孔内表面に1nm～2nmのRuシード層を形成できる。Ruシード層の形成は、その後のCVD成膜における成長核を予め形成できるため、インキュベーション時間を減少させることができる。Ruシード層を形成した場合について、酸素導入法と酸素含有量との関係を調べた結果を図5のレシピ6、7、8に示した。原料供給前に O_2 ガスを導入した場合（レシピ6）、Ruシード層がない場合（レシピ2）と比較してもRu膜中の酸素含有量が増大した。これは、Ruシード層が酸素雰囲気中で酸化されるためと考えられる。酸化性ガスの導入を原料導入時に限った場合（レシピ8）において、Ru膜中の酸素量を検出限界（ 10^{14}atom/cm^2 ）以下に減少できることを見出した。

【0024】本発明者らはさらに、有機ルテニウム化合物を溶媒に溶解した希釈原料を用いたCVD成膜法を検討した。テトラヒドロフラン（THF）溶媒に0.1mol/lの濃度で $Ru(C_5H_4C_2H_5)_2$ を溶解させた希釈原料を用いた場合を例に挙げて以下述べる。図7に示すCVD装置を用いて、希釈原料を 5sccm のレートで供給した。供給量は液体マスフローメータによって制御した。 150°C に保持した気化器で気化した後に、 N_2 キャリアガスと共に、混合器において O_2 ガスと混合して、ディストリビューター（シャワーヘッド）を通じて

チャンバ内に供給した。溶媒を用いない場合と異なり、原料供給開始と同時に大量の溶媒分子の供給が開始される。この場合、THFガス ($6 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$) の供給量は 1300 sccm に相当する。従って、成膜室内の各供給ガスの分圧を速やかに一定に調整する必要がある。成膜室の体積や、真空ポンプの排気量に依存するが、成膜開始前の総供給気体分子数に比べて成膜開始後の総供給気体分子数を同程度もしくはそれ以上に増大させることが望ましい。圧力を一定に維持するため、排気量が一定量以上に増大し、各供給ガスの分圧を速やかに一定にすることができる。ガス導入方法は、図5のレシピ9に示した通りである。溶媒ガスも成長表面に吸着しやすい性質をもつため、溶媒なしの場合に比べて酸素供給量が多くても、表面吸着酸素密度が低く、Ru膜中の酸素含有量も少ない結果が得られた。この場合の成膜温度は 290°C である。

【0025】詳細な検討の結果、成膜室内の酸素分圧が 0.5 Torr 以下になるように酸素供給量と N_2 ガス供給量とTHFガス供給量とを調整すればよいことが判った。溶媒ガスを導入することで酸素の基板表面吸着密度を低く抑えることができるので、被覆性の点でも有利である。以上の場合についても、 O_2 ガスの導入を原料導入時に限った場合 (レシピ9) において、Ru膜中の酸素量を検出限界 ($10^{14} \text{ atom/cm}^2$) 以下に減少できることを見出した。予めRuシード層を形成した場合 (レシピ10) についても同様の効果を確認している。

【0026】以上では、CVD原料として $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を代表させて説明したが、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 以外にも $\text{Ru}(\text{OD})_3$ や室温で固体の $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ について同様の効果を確認している。また、上記有機ルテニウム化合物と溶媒の組み合わせについては、溶媒がTHFに限らず、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トルエン、アセトン、オクタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテルなどでも同様の効果を確認した。図8にこれらの原料に関する最適シーケンスをまとめた。ここで、 $\text{Ru}(\text{OD})_3$ や $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ などの有機分子中に酸素を含む化合物については、膜中にわずかに酸素が残される結果であった。しかし、後述する下部Ru電極の熱処理によってわずかに含まれる酸素を除去することが可能である。

【0027】以上では、CVD原料の分解に酸素 (O_2) を用いたが、 N_2O 、 H_2O 、 NO_2 、 O_3 などの酸化性ガスでも同様の効果を確認した。ただし、 H_2O 、 NO_2 、 O_3 などは、バリア層の酸化を抑制するために酸素に比べてその供給量を抑える必要があった。 N_2O の場合は、酸素に比べて供給量が多くてもバリア層の酸化を抑制することができた。これは、各酸化性ガスの酸化力の違いや、酸化性ガスが吸着されたRu表面の酸化性ガスに対する拡散バリア性の違いによると考えら

れる。また、上記の例では、不活性ガスとして窒素 (N_2) を用いたが、希ガスである He 、 Ar 、 Ne 、 Xe を用いても構わない。

【0028】以上で示したRu膜中に酸素を混入させない方法は、特にバリア層上に下部Ru電極を形成する場合に有効な方法である。高誘電体膜上に形成する上部電極は、高誘電体膜の還元を避けるために、昇温時、降温時ともに酸素を導入したほうがよい。

【0029】次に、本発明者らは、Ru膜の熱処理依存性を調べた。形成された直後の下部Ru電極は、直径約 10 nm で膜厚方向に約 30 nm の高さを持つ円柱状の結晶粒で構成される。各結晶粒の高さが異なるために、表面状態は粗いが、 Ta_2O_5 膜をCVD法によって形成し、 650°C の温度で結晶化熱処理を施すと、Ru膜の結晶粒の大きさは 30 nm 以上に変化する。そこで、 Ta_2O_5 膜を形成する前に下部Ru電極を熱処理して、結晶変形のない熱安定性の高い膜を形成する方法を検討した。

【0030】図9に、不活性雰囲気中の熱処理温度とRu膜の密度との関係を示す。Ru膜は、THF溶媒に $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を溶解した希釈原料を用い、図5のレシピ10によって形成した。また、Ru膜の密度は、X線全反射法によって測定した。図9には、バリア膜としてTa₂N膜を用いた場合と、シリコン酸化膜上に形成した場合の密度変化がそれぞれ示されている。Ru膜の形成直後 (形成温度 290°C) の密度は、 9.7 g/cm^2 (Ta₂N膜上) と 8.8 g/cm^2 (シリコン酸化膜上) であるが、形成温度以上の熱処理温度で密度が増大し、 400°C 以上で一定値 10.5 g/cm^2 となることを見出した。

【0031】図10は、不活性雰囲気中の熱処理温度と結晶粒の大きさとの関係である。図5のレシピ10によってRu膜を形成し、Ru膜の断面TEM観察結果からRu膜の結晶粒の大きさを測定した。形成直後の結晶粒の大きさは 10 nm 程度で、表面も粗い。しかし、形成温度以上の熱処理を行うことによって結晶粒の大きさが増大し、 400°C で 30 nm 以上、 60 nm 以下の平均粒径を持つ結晶粒に揃うことが判った。また、それ以上の温度 ($400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$) で変化が見られないことも判った。

【0032】図11は、高誘電体膜に Ta_2O_5 膜を、上部電極にRu膜を用いたキャパシタのリーク電流 (上部電極側に $+1 \text{ V}$ 印加) と、下部Ru電極形成後の熱処理温度との関係を示したものである。 Ta_2O_5 膜は、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ と O_2 とを原料ガスとして $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の温度で形成した。膜厚は 10 nm である。 Ta_2O_5 膜を形成した後、窒素中で 650°C の結晶化熱処理を施し、さらに 600°C の酸化熱処理を行った。図11から、Ru膜の形成温度以上の熱処理を行うことによって、リーク電流が減少することが判る。そして、 400

℃以上、800℃以下の熱処理温度範囲でリーク電流の大きさを 10^{-7} A/cm²以下に抑制できることを見出した。この結果は、図9および図10に示すように、Ru膜の密度と結晶粒の大きさが一定になる条件と正確に一致する。

【0033】以上の結果は、下地膜がバリア膜かシリコン酸化膜であるかによらない。また、Ru(C₅H₄C₂H₅)₂以外にもRu(OD)₃や室温で固体のRu(C₅H₃C₅H₄)₂、Ru(C₅H₅)₂、Ru(C₁₁H₁₉O₂)₃について同様の効果を確認しており、CVD原料によらない。さらに、上記有機ルテニウム化合物と溶媒との組み合わせについては、溶媒がTHFに限らず、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、オクタン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンなどの場合でも同様の効果を確認した。

【0034】以上まとめると、CVD法でRu膜形成後に不活性雰囲気中で形成温度以上の熱処理を施すことによって、その後の高誘電体膜の形成時や形成後の結晶化熱処理に対して熱安定性の高いRu膜を形成できることを見出した。以上は、CVD原料や下地膜によらない。Ru膜形成直後の熱処理温度を、高誘電体膜形成後の結晶化熱処理温度以下にすれば、熱負荷を低減できるため、Ru膜中の含有酸素によるバリア膜の酸化を抑制する効果も併せ持っている。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、実施の形態を説明するための全図において同一機能を有するものは同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0036】(実施の形態1)本実施の形態では、希釈原料を用いたCVD法について、下部Ru電極形成時の原料ガスと酸化性ガスと不活性ガスの導入シーケンスを開示する。図7に装置構成を示した。原料としてRu(C₅H₄C₂H₅)₂をTHF溶媒に0.1mol/lの濃度で溶解した希釈原料を用いた。各ガスの供給方法は次の通りである。液体マスフローコントローラ(MFC)によって流量を調整した希釈原料を、気化器によって加熱、気化する。そして、気化したRu(C₅H₄C₂H₅)₂原料とTHFガスとを、N₂キャリアガスを用いて搬送し、成膜室(チャンバ)の前で酸化性ガスである酸素(O₂)ガスと混合する。さらに、混合ガスは、ディストリビューター(シャワーヘッド)を介して、ヒーターで加熱されたウエハ上に供給される。成膜室内の各ガスの分圧調整と成膜室内の圧力分布を一定にするために、窒素バランスガスを別系統で供給した。各ガスの供給量は、全てMFCによって制御した。酸素混入のないRu膜を形成するためのガス導入シーケンスは、図1に示す

通りである。

【0037】ウエハ(基板)を真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を290℃まで昇温する。このとき、N₂キャリアガス流量を1150sccm、N₂バランスガス流量を250sccmのレートで供給し、酸素と希釈原料は供給しない。排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5Torrに制御した。昇温後、5sccmのレートで希釈原料の供給を開始し、同時に酸素を50sccmのレートで供給した。このとき、1300sccmに相当するTHFガスの供給(6×10^{-2} mol/min)が開始されるため、成膜室内の各供給ガス分圧を速やかに一定にする必要がある。最適化の結果、N₂バランスガス流量は250sccmのままで、N₂キャリアガスのレートを650sccmに減少させることにより、圧力の大きな変化を抑制すると同時に、各供給ガス分圧を速やかに一定にすることができた。成膜時の圧力は5Torrのまま一定である。30nmのRu膜を成膜後、希釈原料と酸素ガスの供給を停止し、N₂キャリアガス流量を1150sccmに戻した。N₂バランスガス流量は250sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。予め、ウエハ上にRuシード層を形成した場合、原料供給開始から停止までの時間は11分間であった。

【0038】上記シーケンスは、下部Ru電極の形成時に、酸素ガスの供給を原料供給時に限定する点と、各供給ガス分圧を一定に制御する点とを特徴としている。また、成膜時の酸素分圧を低くする点も重要である。Ru膜の特性は、酸素ガス供給量とTHF供給量とN₂供給量とによって決定される表面酸素吸着量に依存する。特に、被覆率は、低酸素分圧条件であるほどよくなるため、立体下部電極のアスペクト比によって各ガス供給量の最適条件が異なる。例えば、被覆率を増大させるためには、上記した酸素供給量を減少させる、もしくはTHF供給量(原料供給量)を増大させればよい。このとき、成膜室内圧力と各供給ガス分圧とを一定に制御するためには、成膜開始前のN₂ガス供給量を、成膜開始後の総気体供給量と同程度もしくはそれ以下に調整することが望ましい。

【0039】以上のシーケンスにより、酸素含有量がTDS法で検出限界以下であり、バリア膜を酸化することのない下部Ru電極を形成できる。また、以上のシーケンスは、Ru(C₅H₄C₂H₅)₂に限ったものでなく、Ru(OD)₃や室温で固体のRu(C₅H₃C₅H₄)₂、Ru(C₅H₅)₂、Ru(C₁₁H₁₉O₂)₃を用いる場合や、THF以外に、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、オクタン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケト

ンおよびトルエンなどの溶媒を用いる場合についても同様に適用可能である。ただし、成膜時のガス供給量と成膜温度に関しては、原料に依存するので、低酸素分圧で酸素供給律速反応を実現できる条件に調整することが必要である。

【0040】(実施の形態2) 本実施の形態では、希釈溶媒を用いないCVD法について、下部Ru電極形成時の原料ガスと酸化性ガスと不活性ガスの導入シーケンスを開示する。図7に装置構成を示す。原料容器内に、液体原料Ru($C_5H_4C_2H_5$)₂が充填されている場合を例に挙げる。Ru($C_5H_4C_2H_5$)₂を150℃に保持した気化器によって加熱、気化し、N₂ガスをキャリアガスにして混合器に搬送する。流量はマスフローコントローラ(MFC)によって調整した。そして、成膜室の前で反応ガスである酸素(O₂)ガスと混合し、原料と酸素とN₂キャリアガスは、ディストリビューター(シャワーヘッド)を介して、ヒーターで加熱されたウエハ上に供給される。成膜室内の各ガスの分圧は、別系統で供給されるN₂バランスガスの流量と成膜室内の全圧力を一定にすることによって調整した。各ガスの供給量は全てMFCによって制御している。酸素混入のないRu膜を形成するためのガス導入シーケンスは図2に示す通りである。

【0041】ウエハを真空中で成膜室に搬送後、N₂キャリアガス流量を650sccm、N₂バランスガス流量を250sccmのレートで供給し、酸素と原料との供給がない状態でヒータによって4分間かけてウエハ温度を250℃まで昇温した。排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5Torrに制御した。昇温後、原料供給を開始し、同時に20sccmのレートで酸素の供給を開始した。原料供給量は成膜に必要な量に制限するため、他の供給気体分子数に比べてわずかである。従って、原料供給開始前後において、供給気体分子数に大きな変化はなく、圧力の大きな変動はない。30nmのRu膜を成膜後、希釈原料と酸素ガスとの供給を停止した。N₂キャリアガス流量は、650sccm、N₂バランスガス流量は、250sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後にウエハを搬出した。予め、ウエハ上にRuシード層を形成した場合、原料供給開始から停止までの時間は11分間であった。

【0042】上記シーケンスは、下部Ru電極の形成時に、酸素ガスの供給を原料供給時に限定する点を特徴としている。また、成膜時の酸素分圧を低くする点も重要である。Ru膜の特性は、酸素ガス供給量とN₂供給量とによって決定される表面酸素吸着量に依存する。特に、被覆率は、低酸素分圧条件であるほどよくなるため、立体下部電極のアスペクト比によって各ガス供給量の最適条件が異なる。例えば、被覆率を増大させるためには、上記した酸素供給量を減少させればよい。

【0043】以上のシーケンスにより、酸素含有量がTDS法で検出限界以下で、バリア膜を酸化することのない下部Ru電極を形成できる。また、以上のシーケンスは、Ru($C_5H_4C_2H_5$)₂に限ったものでなく、Ru(OD)₃や室温で固体のRu($CH_3C_5H_4$)₂、Ru(C_5H_5)₂、Ru($C_{11}H_{19}O_2$)₃を用いた場合についても同様に適用可能である。ただし、成膜時のガス供給量と成膜温度に関しては、原料に依存するため、低酸素分圧で酸素供給律速反応を実現できる条件に調整することが必要である。

【0044】(実施の形態3) 本実施の形態では、希釈原料を用いたCVD法について、上部Ru電極形成時の原料ガスと酸化性ガスと不活性ガスの導入シーケンスを開示する。原料としてRu($C_5H_4C_2H_5$)₂を0.1mol/lの濃度でTHF溶媒に溶解した希釈原料を用いた。装置構成は、実施の形態1に示した通りである。上部Ru電極の形成時は、Ta₂O₅などの高誘電体膜の還元によるリーク電流の増大を抑制するため、ウエハの昇温時と降温時ともに酸素ガスを供給する必要がある。上部Ru電極を形成するためのガス導入シーケンスは図3(a)に示す通りである。

【0045】ウエハを真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を290℃まで昇温する。このとき、N₂キャリアガスを1100sccm、N₂バランスガスを250sccmのレートで供給し、さらに酸素ガスを50sccmのレートで供給した。排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5Torrに制御した。昇温後、5sccmのレートで希釈原料の供給を開始し、N₂バランスガス流量は250sccmのままで、N₂キャリアガスのレートを650sccmに減少させた。このとき、1300sccmに相当するTHFガスの供給(6×10^{-2} mol/min)も同時に開始される。

【0046】以上のガス導入法によって、圧力の大きな変化を抑制すると同時に、各供給ガス分圧を速やかに一定にすることができた。成膜時の圧力は、5Torrのまま一定である。70nmのRu膜を成膜後、希釈原料の供給を停止し、N₂キャリアガス流量を1100sccmに戻した。N₂バランスガス流量は250sccm、酸素ガスは50sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。予め、ウエハ上にRuシード層を形成した場合、原料供給開始から停止までの時間は12分間であった。

【0047】上記シーケンスは、上部Ru電極の形成時に、酸素ガスをウエハの昇降温時にも供給する点と、各供給ガス分圧を一定に制御する点とを特徴としている。ウエハの昇降温時の酸素ガス供給量は、Ta₂O₅などの高誘電体膜の還元を抑制することが目的であるため、上記より供給量が多くても構わない。また、被覆率のよい上部Ru電極を形成するため、成膜時の酸素分圧を低く

する点も重要である。例えば、被覆率を増大させたい場合、上記に示した成膜時の酸素供給量を減少させる、もしくは、THF供給量（原料供給量）を増大させればよい。

【0048】これにより、被覆率がよく、容量絶縁膜にダメージを与えない上部Ru電極を形成できる。さらに、上記シーケンスでは、希釈原料の供給前に酸素を導入することによって、予め成長表面上に酸素が吸着し、成長核が形成されやすくなるため、実施の形態1、実施の形態2に示したシーケンスに比べてインキュベーション時間を減少させて、成膜時間を短縮できる効果も併せ持つ。実施の形態5で後述するように、Ru電極形成後に不活性雰囲気中の熱処理によって含有酸素を取り除くシーケンスを組み合わせることで、上記シーケンスを下部Ru電極形成にも適用可能である。この場合、Ru膜中の酸素量を最低限にするため、ウエハの昇温時は成膜室の酸素分圧が0.5 Torr以下になるように酸素ガスとN₂ガスの供給量を調整し、原料供給停止と同時に酸素供給も停止する必要がある。この場合、30 nmのRu膜を形成するために、原料供給開始から停止までの時間は7分間であった。

【0049】上部Ru電極を形成する際、深孔内に被覆性良くRu膜を形成する工程と、深孔内を埋めた後に平坦な表面上にRu膜を形成する工程とを組み合わせたガス供給シーケンスを用いることもできる。このガス導入シーケンスを図3(b)に示す。ウエハを真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を290℃まで昇温する。このとき、N₂キャリアガスを1100 sccm、N₂バランスガスを250 sccmのレートで供給し、さらに酸素ガスを50 sccmのレートで供給した。排気量調整バルブによって排気量を調整して、成膜室内の圧力を5 Torrに制御した。昇温後、5 sccmのレートで希釈原料の供給を開始し、N₂バランスガス流量は250 sccmのままで、N₂キャリアガスのレートを650 sccmに減少させた。このとき、1300 sccmに相当するTHFガスの供給（ 6×10^{-2} mol/min）も同時に開始される。

【0050】以上のガス導入法によって、圧力の大きな変化を抑制すると同時に、各供給ガス分圧を速やかに一定にすることができた。成膜時の圧力は5 Torrのまま一定である。30 nmのRu膜を7分間かけて深孔内に被覆性良く形成した後、希釈原料とN₂バランスガスの供給量を一定のまま、酸素ガス供給量を200 sccmに増大し、N₂キャリアガス供給量を500 sccmに減少させた。ウエハ表面上の酸素吸着密度を大きくできるため、成膜速度を大きくする効果をもつ。この状態で40 nmのRu膜を2分間かけて形成した後に、希釈原料の供給を停止し、N₂キャリアガス流量を1100 sccmに戻した。N₂バランスガス流量は250 sccm、酸素ガスは200 sccmのまま一定である。こ

の状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。上記シーケンスは、上部Ru電極の成膜を、被覆性がよいが成膜速度が遅い工程と、被覆性が悪いが成膜速度が速い工程とを組み合わせる行うことによって、成膜時間を約3分間短縮できる効果をもつ。

【0051】また、以上のシーケンスは、Ru(C₅H₄C₂H₅)₂に限ったものでなく、Ru(OD)₃や室温で固体のRu(CH₃C₅H₄)₂、Ru(C₅H₅)₂、Ru(C₁₁H₁₉O₂)₃を用いた場合や、THF以外の溶媒としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、オクタン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンなどを用いた場合についても同様に適用可能である。ただし、成膜時の希釈原料供給量とガス供給量と成膜温度に関しては、原料に依存するため、被覆性を優先する場合は低酸素分圧条件に、成膜速度を優先する場合は高酸素分圧条件に調整する必要がある。

【0052】（実施の形態4）本実施の形態では、希釈溶媒を用いないCVD法について、上部Ru電極形成時の原料ガスと酸化性ガスと不活性ガスの導入シーケンスを開示する。装置構成、原料の気化方法などは実施の形態2に示したとおりである。例えば、原料容器内に、液体原料Ru(C₅H₄C₂H₅)₂が充填されている場合を例に挙げる。上部Ru電極の形成時は、Ta₂O₅などの高誘電体膜の還元によるリーク電流の増大を抑制するため、ウエハの昇温時と降温時ともに酸素ガスを供給する必要がある。ガス導入シーケンスは、図4(a)に示す通りである。

【0053】ウエハを真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を250℃まで昇温する。このとき、N₂キャリアガスを600 sccm、N₂バランスガスを250 sccmのレートで供給し、さらに酸素ガスを50 sccmのレートで供給する。また、排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5 Torrに制御した。昇温後、原料供給を開始する。同時に酸素供給量を20 sccmに減少させ、N₂キャリアガス量を630 sccmに増大させた。N₂バランスガス量は250 sccmのままである。原料供給量は、他の供給気体分子数に比べてわずかであるため、原料供給開始前後において、供給気体分子数に変化はなく、圧力の大きな変動はない。70 nmのRu膜を成膜後、希釈原料の供給を停止する。N₂キャリアガス流量を600 sccmに調整し、N₂バランスガス流量は250 sccm、酸素ガスは50 sccmに調整した。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。予め、ウエハ上にRuシード層を形成した場合、原料供給開始から停止までの時間は12分間であった。

【0054】上記シーケンスは、上部Ru電極の形成時

に、酸素ガスをウエハの昇降温時にも供給する点と、各供給ガス分圧を一定に制御する点とを特徴としている。ウエハの昇降温時の酸素ガス供給量は、 Ta_2O_5 などの高誘電体膜の還元を抑制することが目的であるため、上記より供給量が多くても構わない。また、被覆率のよい上部Ru電極を形成するため、成膜時の酸素分圧を低くする点も重要である。例えば、被覆率を増大させたい場合、上記に示した成膜時の酸素供給量を減少させればよい。これにより、被覆率がよく、容量絶縁膜にダメージを与えない上部Ru電極を形成できる。さらに、上記シーケンスでは、原料の供給前に酸素を導入することによって、予め成長表面上に酸素が吸着し、成長核が形成されやすくなるため、実施の形態1、実施の形態2に示したシーケンスに比べてインキュベーション時間を減少させて、成膜時間を短縮できる効果も併せ持つ。

【0055】実施の形態5で後述するように、Ru電極形成後に不活性雰囲気中の熱処理によって含有酸素を取り除くシーケンスを組み合わせることで、上記シーケンスを下部Ru電極の形成にも適用可能である。この場合、Ru膜中の酸素量を最低限にするため、ウエハの昇温時は成膜室の酸素分圧が0.5 Torr以下になるように酸素ガスと N_2 ガスの供給量を調整し、原料供給停止と同時に酸素供給も停止する必要がある。この場合、30 nmのRu膜を形成するために、原料供給開始から停止までの時間は7分間であった。

【0056】上部Ru電極を形成する際、深孔内に被覆性良くRu膜を形成する工程と、深孔内を埋めた後に平坦な表面上にRu膜を形成する工程とを組み合わせたガス供給シーケンスを用いることもできる。このガス導入シーケンスを図4(b)に示す。ウエハを真空中で成膜室に搬送後、ヒータによって4分間かけてウエハ温度を250℃まで昇温する。このとき、 N_2 キャリアガスを600 sccm、 N_2 バランスガスを250 sccmのレートで供給し、さらに酸素ガスを50 sccmのレートで供給した。排気量調整バルブによって排気量を調整し、成膜室内の圧力を5 Torrに制御した。昇温後、原料供給を開始する。同時に酸素供給量を20 sccmに減少させ、 N_2 キャリアガス量を630 sccmに増大させた。 N_2 バランスガス量は250 sccmのままである。原料供給量は、他の供給気体分子数に比べてわずかであるため、原料供給開始前後において、供給気体分子数に変化はなく、圧力の大きな変動はない。成膜時の圧力は5 Torrのまま一定である。

【0057】30 nmのRu膜を7分間かけて溝内に被覆性良く形成した後、 N_2 キャリアガスと N_2 バランスガスの供給量を一定のまま、酸素ガス供給量を200 sccmに増大した。ウエハ表面上の酸素吸着密度を大きくできるため、成膜速度を大きくする効果をもつ。この状態で40 nmのRu膜を2分間かけて形成した後に、原料の供給を停止し、 N_2 キャリアガス流量を450 sccm

に調整した。 N_2 バランスガス流量は250 sccm、酸素ガスは200 sccmのまま一定である。この状態で2分間降温した後に、ウエハを搬出した。上記シーケンスは、上部Ru電極の成膜を、被覆性がよいが成膜速度が遅い工程と、被覆性が悪いが成膜速度が速い工程を組み合わせる行うことによって、成膜時間を約3分間短縮できる効果をもつ。

【0058】以上のシーケンスにより、被覆率がよく、容量絶縁膜にダメージを与えない上部Ru電極を形成できる。また、以上のシーケンスは、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ に限ったものでなく、 $\text{Ru}(\text{OD})_3$ や室温で固体の $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ を用いた場合についても同様に適用可能である。ただし、成膜時のガス供給量と成膜温度に関しては、原料に依存するため、被覆性を優先する場合は低酸素分圧条件に、成膜速度を優先する場合は高酸素分圧条件に調整する必要がある。

【0059】(実施の形態5) 本実施の形態では実施の形態1や実施の形態2に開示された方法を用いて形成した下部Ru電極の熱処理方法を開示する。例えば、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ をTHFに溶解した希釈原料を用いて、実施の形態1に示した方法で下部Ru電極を30 nmの厚みで形成する。このとき、Ru電極は直径約10 nmで膜厚方向に約30 nmの大きさを持つ円柱状の結晶粒から構成される。各結晶粒の膜厚(高さ)が揃っていないため、表面状態は粗い。そこで、Ru膜中に酸素を取りこまないようガス雰囲気注意到、 N_2 雰囲気中で500℃、2分間の高速熱処理を施す。この熱処理によって、図9に示されるように10.5 g/cm³の密度を有し、また、図10で示されるように結晶粒の平均粒径が30 nm~60 nmのRu膜に変化する。同時にRu膜表面も平坦になる。これは、下地膜(バリア膜、 SiO_2)に依存しない。以上の熱処理方法で形成したRu膜は、その後の高誘電体膜形成やその結晶化熱処理に対して変形することがなく安定である。また、Ru膜中の酸素含有量もTDS測定で検出限界以下に保持できる。

【0060】上記の下部電極の熱処理は、CVD法による成膜温度以上の熱処理であればよく、図9、図10、図11の結果から400℃以上であることが望ましい。また、半導体素子に及ぼす熱負荷を低減するため、熱処理温度は、高誘電体膜の結晶化温度よりも低いことが望ましい。 Ta_2O_5 の場合、結晶化温度は600℃から700℃であるので、熱処理温度は700℃以下であることが望ましい。

【0061】上記の熱処理方法の有効性は、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 希釈原料に限ったものではない。実施の形態2に示したように $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{OD})_3$ や室温で固体の $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ などの有機ルテニウム化

合物について溶媒を用いないで供給した場合や、THF 溶媒に限らず、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、オクタン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトンおよびトルエンなどの溶媒に溶解した希釈原料を用いた実施の形態1の場合も、上記と同様の熱処理を施すことで熱安定性の高い平坦なRu膜を形成できる。

【0062】ただし、 $Ru(OD)_3$ や $Ru(C_{11}H_{19}O_2)_3$ などの分子中に酸素を含む化合物に関しては、実施の形態1、実施の形態2に示した方法でRu膜を形成しても、TDS測定でわずかに酸素が検出される。これらの膜については、 N_2 ガス雰囲気中で450℃、5分間の熱処理を施すことで、膜中の酸素を除去することができる。また、 N_2 ガス中に3%の水素を含む雰囲気中で、400℃で2分間の熱処理を施すことで、TDS測定で検出限界以下に酸素含有量を低減できた。水素などを含む還元雰囲気中の熱処理は、わずかに膜に残された酸素を除去することができる。

【0063】(実施の形態6) 本実施の形態では、実施の形態1で説明したCVD法で下部Ru電極を形成し、実施の形態3で説明した上部Ru電極を形成する工程を用いて容量記憶素子(メモリセル)を作製する方法について図12～図15を用いて説明する。

【0064】まず、例えばp型の単結晶シリコンからなる半導体基板11に公知の方法を用いてメモリセル選択トランジスタを形成する。メモリセル選択トランジスタは、素子分離12と拡散層13、ゲート酸化膜14、 $poly-Si$ と、WNもしくはTiNからなるバリアメタル膜と、W膜の積層からなるワード線15、 $poly-Si$ などからなるプラグ29などから形成される。このトランジスタ上にTiNとWの積層からなるビット線16を形成する。続いて、ビット線上部にCVD法によって酸化シリコン膜17を堆積し、化学的機械研磨法によってその表面を平坦化する(図12(a))。さらに、ドライエッチング法によって選択トランジスタとキャパシタとの電気的接続を行うプラグ用のコンタクトホールを形成する(図12(b))。次にCVD法によってn型の多結晶シリコン膜をコンタクトホール内部に埋め込んだ後に、エッチバック法によってコンタクトホール外部のn型多結晶シリコン膜を除去して、多結晶シリコンプラグ18を形成する(図12(c))。その後、スパッタリング法によってTiN、TiAlN、Ta₂Nなどからなるバリア膜19を形成し、化学的研磨法によって、コンタクトホール内の多結晶シリコンプラグ18上を残して全て除去する(図13(a))。この上に、膜厚100nm程度の窒化シリコン膜20をCVD法によって堆積し、シリコン酸化膜を加工する際のエッチングストップとする。窒化シリコン膜の上部にテトラエト

キシラン(TEOS)を原料とする酸化シリコン膜(キャパシタ部層間絶縁膜)21を2μm形成した(図13(b))。この酸化シリコン膜21と窒化シリコン膜20を、フォトリソレジストをマスクとしたドライエッチング法によって加工し、多結晶シリコンプラグ18とバリア層19からなるプラグの上部に下部電極用の溝を形成した(図13(c))。その後、スパッタリング法によってRu膜を20nmの膜厚で堆積した。このとき、溝側面部には1nm～2nmの膜厚のRuシード層22が形成される。さらに、実施の形態1で説明した図1に示されるように $Ru(C_5H_4C_2H_5)_2$ /THF希釈原料を用いるCVDシーケンスによって、下部Ru電極を30nmの膜厚で被覆性よく形成した。そして、フォトリソレジスト膜を用いた公知のエッチバック技術によってRu膜を各ビット毎に分離した後に、実施の形態5で説明したように N_2 ガス中で500℃2分間の熱処理を施して下部Ru電極23が完成する(図14(a))。次に、高誘電体膜(Ta_2O_5)26を化学的気相成長法によって10nm程度の厚みで形成する。この Ta_2O_5 膜は、 $Ta(OC_2H_5)_5$ と O_2 とを原料ガスとして400℃～450℃の範囲で成膜することができる。そして、 Ta_2O_5 の結晶化のため、不活性雰囲気中で650℃、2分間の熱処理を施した後に酸化性雰囲気中で550℃、2分間の熱処理を行った。続いて上部電極を形成する。まず、 Ta_2O_5 上にスパッタリング法でRu膜を20nmの膜厚で堆積した。このとき、溝内部の Ta_2O_5 側面には1nm程度の上部Ruシード層24を形成できる。さらに、実施の形態3で説明した図3(b)に示されるように $Ru(C_5H_4C_2H_5)_2$ /THF希釈原料を用いるCVDシーケンスによって、上部Ru電極25を70nmの膜厚で堆積する。さらに、酸化性雰囲気において成膜温度以上、望ましくは300℃～500℃で熱処理を行い、DRAMのメモリセル部が略完成する(図14(b)、図15)。その後、メモリセル上部に酸化シリコン膜等からなる配線部層間絶縁膜を形成し、さらに2層程度のAl配線を形成し、パッシベーション膜を形成することでDRAMは完成する。

【0065】以上詳述したように、本実施の形態によれば、バリア層の酸化を抑制し、キャパシタのリーク電流が小さいメモリセルを形成できる。この容量記憶素子のメモリ動作を確認したところ、所望の特性が得られることが確認された。

【0066】上記で説明した下部Ru電極と上部Ru電極のCVDシーケンスと熱処理方法は、実施の形態1、2、3、4、5で説明した方式の組み合わせであれば、上記と同様の特性をもつDRAMを形成できる。また、容量絶縁膜も Ta_2O_5 以外にも、CVD法によって(Ba, Sr) TiO_3 [BST]や $SrTiO_3$ を形成してもよい。BSTの場合、原料として $Ba(DPM)_2$ [$Ba\{(CH_3)_3CCOCH_2CO(C$

$\text{H}_3\text{O}_3\text{O}_3$: バリウムジビバロイルメタン]、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ [$\text{Sr}\{(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3\}_2$: ストロンチウムジビバロイルメタン]、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (トリイソプロポキシドチタニウム)を用いたCVD法によって400℃で形成できる。この場合、結晶化温度は550℃から700℃であればよい。

【0067】以上、本発明者によってなされた発明を実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

【0068】

【発明の効果】本願によって開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、以下の通りである。

【0069】酸素含有量が低く、熱安定性の高いルテニウム電極を化学的気相成長法によって形成することができるので、半導体容量素子の微細化による高集積化、歩留まり向上、工程数削減による低コスト化、等が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1を説明するガス導入シーケンスである。

【図2】本発明の実施の形態2を説明するガス導入シーケンスである。

【図3】(a)、(b)は、本発明の実施の形態3を説明するガス導入シーケンスである。

【図4】(a)、(b)は、本発明の実施の形態4を説明するガス導入シーケンスである。

【図5】 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を原料に用いた化学的気相成長法の成膜条件とルテニウム膜中の酸素含有量の関係を示した表である。

【図6】Ru膜の成膜速度の成膜温度依存を示した図である。

【図7】化学的気相成長法によるRu膜形成装置の構成を示した図である。

【図8】さまざまな原料に用いた化学的気相成長法の成膜条件とルテニウム膜中の酸素含有量の関係を示した表である。

【図9】不活性雰囲気中の熱処理温度とルテニウム結晶の密度の関係を示した図である。

【図10】不活性雰囲気中の熱処理温度と結晶粒の大きさの関係を示した図である。

【図11】下部Ru電極形成直後に行う不活性雰囲気中

の熱処理温度とキャパシタの耐電圧の関係を示した図である。

【図12】(a)～(c)は、本発明の実施の形態6を説明する高誘電体キャパシタを有する半導体集積回路装置を作製する方法を示した図である。

【図13】(a)～(c)は、本発明の実施の形態6を説明する高誘電体キャパシタを有する半導体集積回路装置を作製する方法を示した図である。

【図14】(a)、(b)は、本発明の実施の形態6を説明する高誘電体キャパシタを有する半導体集積回路装置を作製する方法を示した図である。

【図15】図14(b)の拡大図である。

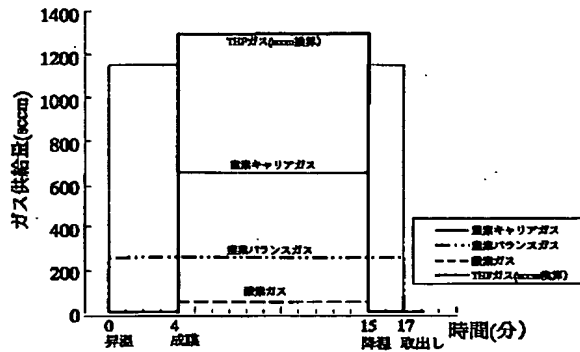
【図16】(a)～(e)は、本発明者が検討した技術を説明する工程の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 プラグ
- 2 プラグ部層間絶縁膜
- 3 キャパシタ部層間絶縁膜
- 4 a 化学的気相成長法によるRu膜
- 4 下部Ru電極
- 5 高誘電体膜
- 6 上部電極
- 7 スルーホール
- 8 深孔
- 11 基板(Si)
- 12 素子分離(SiO₂)
- 13 拡散層
- 14 ゲート酸化膜
- 15 ワード線
- 16 ビット線
- 17 プラグ部層間絶縁膜(SiO₂)
- 18 多結晶シリコンプラグ
- 19 バリア層
- 20 窒化シリコン膜(Si₃N₄)
- 21 キャパシタ部層間絶縁膜(SiO₂)
- 22 Ruシード層
- 23 下部Ru電極
- 24 Ruシード層
- 25 上部Ru電極
- 26 高誘電体膜(Ta₂O₅)
- 27 層間絶縁膜(SiO₂)
- 28 窒化シリコン膜(Si₃N₄)
- 29 プラグ

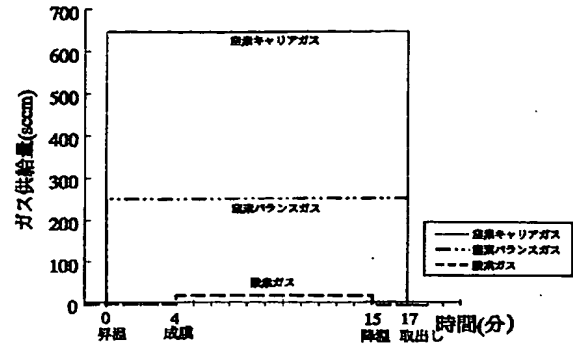
【図1】

図1



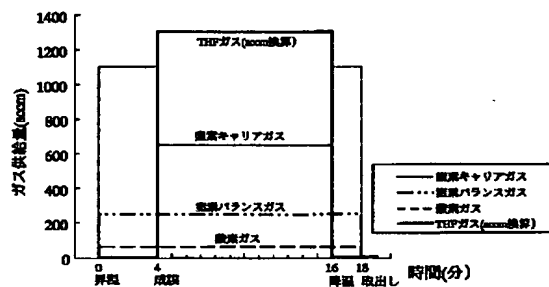
【図2】

図2



【図3】

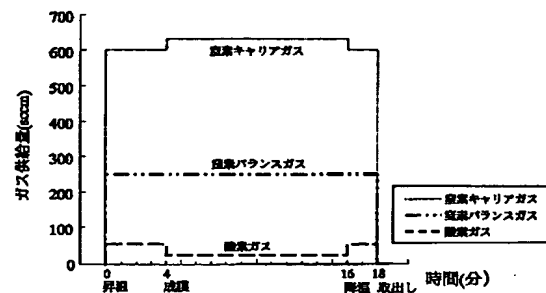
図3



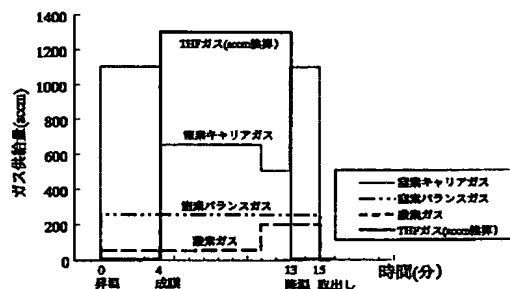
(a)

【図4】

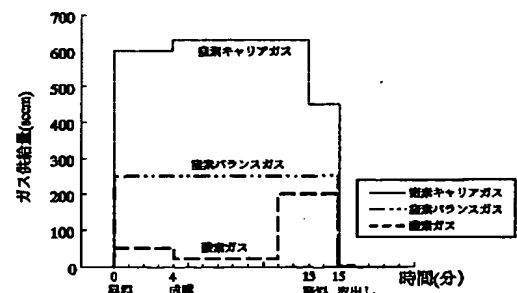
図4



(a)



(b)



(b)

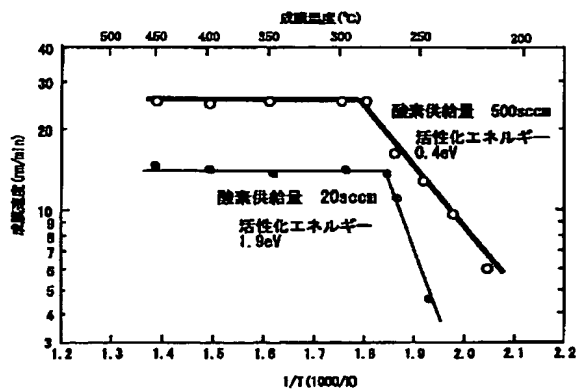
【図5】

図5

レシピ番号	CVD原料	Ruシード層	実験条件	成膜温度(°C)	ウエハ温度 昇温時	原料導入時	ウエハ温度 降温時	膜重合有量 atom/cm ²
1	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$	なし	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 20 250 920 5	650 20 250 920 5	650 20 250 920 5	$7.0E+15$
2	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$	なし	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 20 250 920 5	650 20 250 920 5	650 20 250 920 5	$5.0E+14$
3	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$	なし	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 0 20 900 5	650 0 20 920 5	650 0 20 920 5	$7.0E+15$
4	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$	なし	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 0 20 900 5	650 0 20 920 5	650 0 20 900 5	$<1E14$
5	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$	なし	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 0 250 900 5	650 500 250 1400 5	650 0 250 900 5	$1.0E+17$
6	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$	1nm~2nm	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 20 250 920 5	650 20 250 920 5	650 20 250 900 5	$2.0E+15$
7	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$	1nm~2nm	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 0 20 900 5	650 0 20 920 5	650 20 250 920 5	$7.0E+15$
8	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$	1nm~2nm	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 0 20 900 5	650 0 20 920 5	650 0 20 900 5	$<1E14$
9	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$ /THF 0.1mol/l	なし	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) THFガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	270~350	1150 0 0 250 1400 5	650 50 1300 250 2250 5	1150 0 0 250 1400 5	$<1E14$
10	$Ru(C_2H_4C_2H_5)_2$ /THF 0.1mol/l	1nm~2nm	N_2 キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) THFガス(sccm) N_2 /バランスガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	270~350	1150 0 0 250 1400 5	650 50 1300 250 2250 5	1150 0 0 250 1400 5	$<1E14$

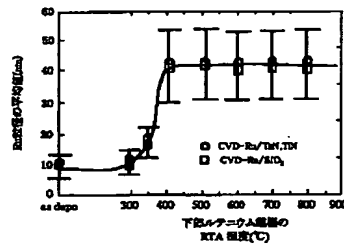
【図6】

図6



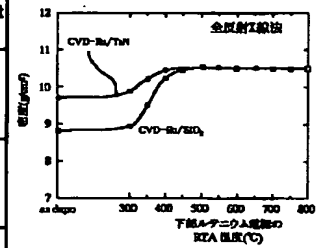
【図10】

図10



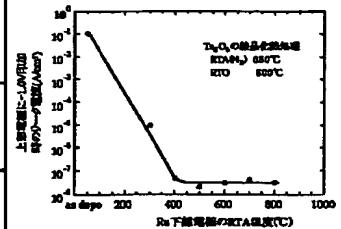
【図9】

図9



【図11】

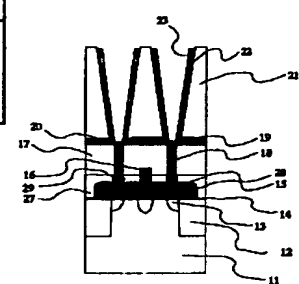
図11



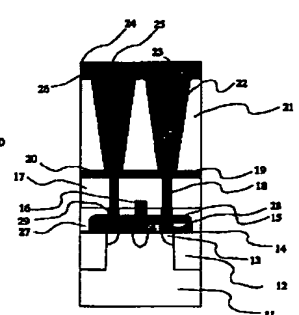
【図14】

図14

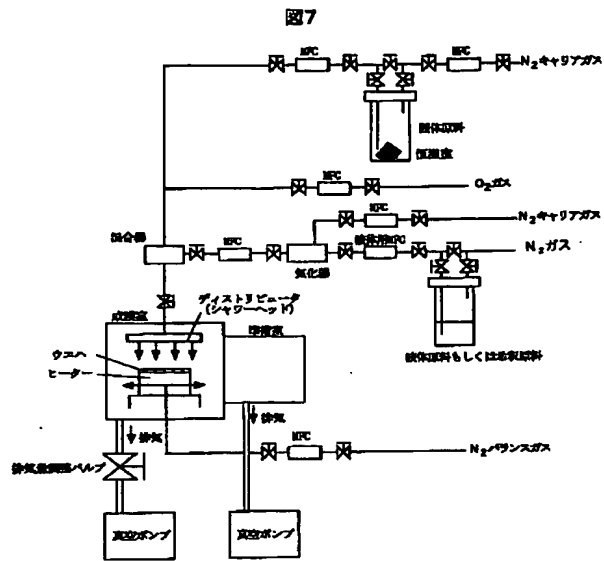
(a)



(b)

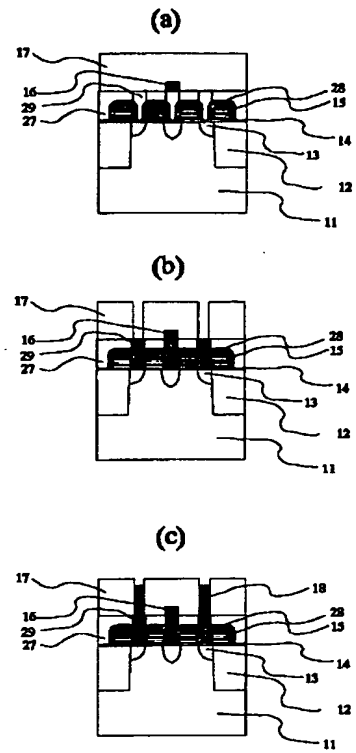


【図7】



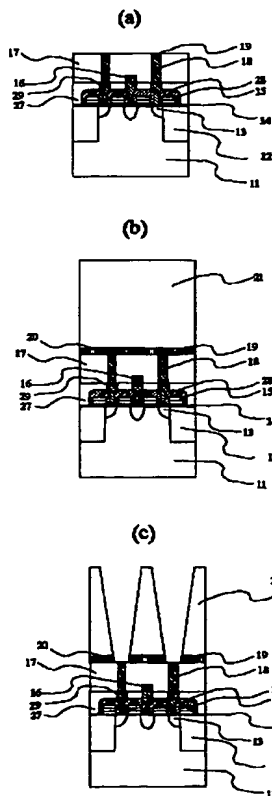
【図12】

図12



【図13】

図13



【図15】

図15

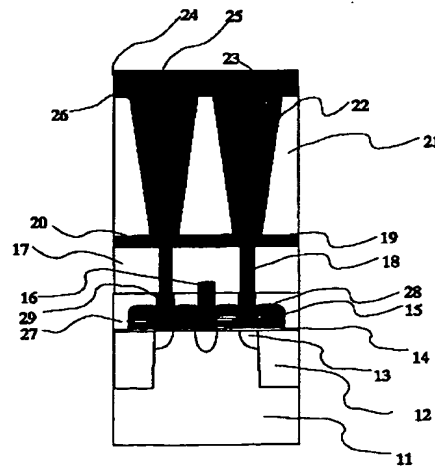


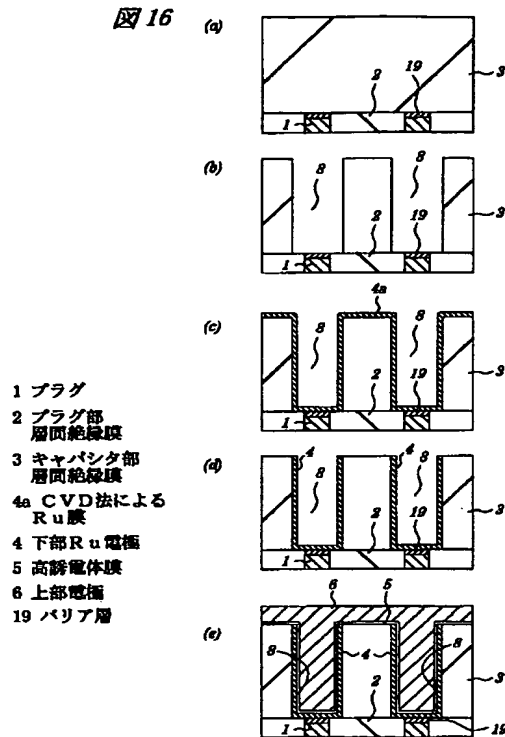
図14(b)の拡大図

【 表 8 】

表 8

レシピ番号	CVD原料	Ruシート面	実験条件	成膜温度(℃)	ウエハ温度 昇温時	原料導入時	ウエハ温度 降温時	膜含有量 atom/cm ²
11	Ru(C ₂ H ₄) ₂	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 0 250 900 5	650 20 250 920 5	650 0 250 900 5	<1E14
12	Ru(C ₂ H ₄ CH ₃) ₂	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~270	650 0 250 900 5	650 20 250 920 5	650 0 250 900 5	<1E14
13	Ru(C ₂ H ₅ H ₁₇ O ₂) ₂	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	200~280	650 0 250 900 5	650 20 250 920 5	650 0 250 900 5	5.0E+14
14	Ru(CO) ₂	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	240~300	650 0 250 900 5	650 20 250 920 5	650 0 250 900 5	6.0E+14
15	Ru(C ₂ H ₅ C ₂ H ₅) ₂ /CH ₃ OH 0.1mol/l	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) CH ₃ OHガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	250~350	1150 0 0 250 1400 5	650 100 2800 250 3800 5	1150 0 0 250 1400 5	<1E14
16	Ru(C ₂ H ₅ C ₂ H ₅) ₂ /C ₂ H ₁₈ 0.1mol/l	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) C ₂ H ₁₈ ガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	250~350	1150 0 0 250 1400 5	650 50 890 250 1640 5	1150 0 0 250 1400 5	<1E14
17	Ru(C ₂ H ₅) ₂ /THF 0.1mol/l	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) THFガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	250~350	1150 0 0 250 1400 5	650 50 1300 250 2250 5	1150 0 0 250 1400 5	<1E14
17	Ru(C ₂ H ₅ H ₁₇ O ₂) ₂ /THF 0.1mol/l	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) THFガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~350	1150 0 0 250 1400 5	650 50 1300 250 2250 5	1150 0 0 250 1400 5	3.0E+14
18	Ru(CO) ₂ /THF 0.1mol/l	1nm~2nm	N ₂ キャリアガス(sccm) 酸素ガス(sccm) THFガス(sccm) N ₂ /バランガス(sccm) 総供給ガス量(sccm) 圧力(Torr)	220~350	1150 0 0 250 1400 5	650 50 1300 250 2250 5	1150 0 0 250 1400 5	4.0E+14

【図16】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H 0 1 L 21/8242

識別記号

F I
H 0 1 L 27/10

テームド' (参考)

6 5 1

(72)発明者 松井 裕一
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 山本 智志
東京都青梅市新町六丁目16番地の3 株式
会社日立製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 生田目 俊秀
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 安藤 敏夫
東京都青梅市新町六丁目16番地の3 株式
会社日立製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 佐久間 浩
東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株
式会社日立製作所半導体グループ内

(72)発明者 飯島 晋平
東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株
式会社日立製作所半導体グループ内

Fターム(参考) 4M104 BB01 BB04 BB37 DD45 DD78
FF22
5F033 HH07 JJ04 JJ32 JJ33 LL08
NN03 NN07 PP02 PP11 QQ73
VV10 VV16 WW05 XX09 XX28
5F083 AD24 GA06 JA06 JA14 JA38
JA40 MA05 MA06 MA17 PR21
PR33